

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-143762

(P2001-143762A)

(43) 公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 1 1
2/02		2/02	C 5 H 0 1 2
2/12	1 0 1	2/12	1 0 1 5 H 0 1 7
4/70		4/70	A 5 H 0 2 8
10/04		10/04	W 5 H 0 2 9
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-326774

(22) 出願日 平成11年11月17日 (1999.11.17)

(71) 出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(72) 発明者 中井 賢治

東京都中央区日本橋本町二丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(72) 発明者 中野 剛

東京都中央区日本橋本町二丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(74) 代理人 100104721

弁理士 五十嵐 俊明

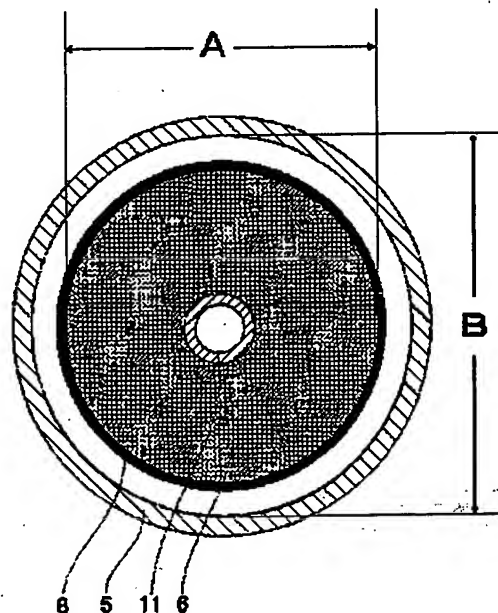
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 円筒形リチウムイオン電池

(57) 【要約】

【課題】 異常時でも異常発熱や電池容器の著しい変形を生じない安全性に優れた円筒形リチウムイオン電池を提供する。

【解決手段】 捲回群6の平均直径をA mm、電池容器5の内直径をB mm、捲回群6から導出されているリード片を除いた捲回群6の長手方向長さをH mm、負極板/セパレータ/正極板/セパレータの積層電極の1ユニットの層が軸芯11に捲回された捲回数をNとしたときに、 $K = (B - A) \times 10000 / (W \times H)$ で計算される計算値Kを0.89以上とする。計算値Kを0.89以上とすることにより、捲回群6の外周と電池容器5の内周との間に、異常時に捲回群6が直径方向へ膨張する間隔(B - A)が適正に確保される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極集電体に充放電によりリチウムを放出、収容可能な正極活物質を塗着した帯状の正極と、負極集電体に充放電によりリチウムを収容、放出可能な負極活物質を塗布した帯状の負極とが、リチウムイオンが通過可能な帯状のセパレータを介して捲回された電極捲回群を備え、前記電極捲回群は円筒形電池容器に内蔵され、前記電池容器を封口する蓋板に該電池容器の内圧の*

$$K = (B - A) \times 10000 / (W \times H) \quad \dots \text{式(1)}$$

【請求項2】 前記正極活物質は、リチウム・マンガン複酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の円筒形リチウムイオン電池。

【請求項3】 前記負極活物質は、非晶質炭素であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の円筒形リチウムイオン電池。

【請求項4】 前記捲回数Wが40以上、かつ、前記電池の放電容量が3.0Ah以上であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の円筒形リチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は円筒形リチウムイオン電池に係り、特に、正極集電体に充放電によりリチウムを放出、収容可能な正極活物質を塗着した帯状の正極と、負極集電体に充放電によりリチウムを収容、放出可能な負極活物質を塗布した帯状の負極とが、リチウムイオンが通過可能な帯状のセパレータを介して捲回された電極捲回群を備え、電極捲回群は円筒形電池容器に内蔵され、電池容器を封口する蓋板に該電池容器の内圧の上昇に応じてガスを放出する内圧低減機構を有する円筒形リチウムイオン電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池は、高出力、高エネルギー密度である点から、EV（電気自動車）用電源として注目されている。リチウムイオン二次電池はその形状で、円筒形と角形とに分類することができる。通常、円筒形電池の内部は、電極が正極、負極共に活物質が金属箔に塗着された帯状であり、正極、負極が直接接しないようにセパレータを挟んで断面が渦巻状に捲回され、電極捲回群が形成された捲回式構造が採られている。そして、電池容器となる円筒形の缶又は容器に電極捲回群が収納され、電解液注液後、封口し、初充電することで電池としての機能が付与される。

【0003】エネルギー密度の向上のためには、より多くの活物質を電池容器内に充填することが好ましく、電極捲回群は、比較的密に電池容器内に挿入されている。しかしながら、正極活物質にコバルト酸リチウムを、負極に黒鉛質の炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池では、初充電時に正極、負極ともに活物質が体積膨張を起し、これが原因で電極には種々の不都合な状況が発

*上昇に応じてガスを放出する内圧低減機構を有する円筒形リチウムイオン電池において、前記電極捲回群の平均直径をAmm、前記電池容器の内径をBmm、前記電極捲回群の長手方向長さをHmm、前記電極捲回群の捲回数をWとしたときに、下記式(1)で計算される計算値Kが0.89以上であることを特徴とする円筒形リチウムイオン電池。

【数1】

$$K = (B - A) \times 10000 / (W \times H) \quad \dots \text{式(1)}$$

生じ、容量低下や寿命低下を引き起こすことがあった。その対策として、現在ノートパソコンや携帯電話等に搭載される概ね容量2Ah以下の民生用リチウムイオン二次電池では、著しい容量低下、エネルギー密度の低下を抑えられる範囲で、電極捲回群と電池容器間に若干の空間を設けた構造となっている。また、工業的に連続自動生産する場合においても、電極捲回群の電池容器への挿入性が向上するので、上記空間を設けることが望ましい。

【0004】また、EV用電源用途に適した概ね容量3.0Ah以上のリチウムイオン二次電池においては、当然出力が高く、過充電状態に陥ったり、圧壊される等といった異常時の電池の破裂、発火を完全になくすることが必然となる。ところが、高容量、高出力のリチウムイオン二次電池は、電池長さ、電池径ともに大きくなる。上述したように、活物質が金属箔に塗着された帯状の電極は、活物質の塗着量を増やして電極を厚くすると、活物質層が剥離、脱落して電極形状を維持できなくなる。このため、活物質の塗着厚さを薄くした長尺の帯状の電極とし、その捲回回数を多くすることで電極捲回群の径を大きくしている。

【0005】

【本発明が解決しようとする課題】しかしながら、電極捲回群が長く、多数回捲回された電極捲回群においては、異常時に電解液の分解等で発生したガスが電極捲回群内部に滞留しやすく、スムーズに安全弁等の内圧低減機構から排出できず、異常発熱と電池容器の著しい変形を伴う、という問題があった。本発明者らは懸命かつ精力的に調査改善活動に取り組んだ結果、高容量、高出力の円筒形リチウムイオン電池における安全性確保のためには、電極捲回群と電池容器との間には、空間が必要不可欠なことが分かった。すなわち、この空間は、比較的容量の小さい民生用リチウムイオン二次電池において設けられている空間とは異なった安全性確保の目的で設けられなければならない。

【0006】本発明は上記事案に鑑み、異常時でも異常発熱や電池容器の著しい変形を生じない安全性に優れた円筒形リチウムイオン電池を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため

に、本発明は、正極集電体に充放電によりリチウムを放出・収容可能な正極活物質を塗布した帯状の正極と、負極集電体に充放電によりリチウムを収容・放出可能な負極活物質を塗布した帯状の負極とが、リチウムイオンが通過可能な帯状のセパレータを介して捲回された電極捲回群を備え、前記電極捲回群は円筒形電池容器に内蔵され、前記電池容器を封口する蓋板に該電池容器の内圧の上昇に応じてガスを放出する内圧低減機構を有する円筒*

$$K = (B - A) \times 10000 / (W \times H) \quad \dots \text{式(1)}$$

【0009】本発明は、電極捲回群の平均直径をA mm、円筒形電池容器の内径をB mm、電極捲回群の長手方向長さをH mm、電極捲回群の捲回数をWとしたときに、式(1)で計算される計算値Kを0.89以上とすることにより、異常時でも円筒形リチウムイオン電池の安全性を確保するものである。すなわち、式(1)は、電極捲回群の捲回数Wが大きくなればなるほど、及び/又は、電極捲回群の長手方向長さHが長くなればなるほど、異常時に電極捲回群内部で発生したガスが電極捲回群内部に滞留しやすくなるので、電極捲回群が膨張しガスを電極捲回群外部に排出して内圧低減機構からスムーズに電池外部に放出するには、電極捲回群の外周と電池容器の内周との間隔(空間)(B-A)を大きくしなければならぬことを意味し、この式(1)で計算される計算値Kが臨界値である0.89以上とすることにより、異常時でも円筒形リチウムイオン電池の安全性を確保することができる。

【0010】この場合において、異常時に電極捲回群内部で発生したガスを穏やかに放出するには、正極活物質をリチウム・マンガン複酸化物とすることが好ましく、及び/又は、負極活物質を非晶質炭素とすることが好ましい。また、本発明は、電極捲回群の捲回数Wが40以上、かつ、電池の放電容量が3.0 Ah以上の電池に適用することが望ましい。本発明の作用効果は以下の実施の形態を参照することにより更に明らかとなる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明をE V搭載用円筒形リチウムイオン電池に適用した実施の形態について説明する。

【0012】<電池製造方法>

【正極板の作製】充放電によりリチウムを放出・収容可能な正極活物質としてのコバルト酸リチウム(LiCoO_2)粉末やマンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)粉末と、導電剤として鱗片状黒鉛(平均粒径:20 μm)と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)と、を後述する所定混合比で混合し、これに分散溶媒のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を添加、混練したスラリーを、厚さ20 μm のアルミニウム箔(正極集電体)の両面に塗布した。このとき、正極板長手方向の一方の側縁に幅5.0 mmの未塗布部を残した。その後乾燥、プレス、裁断して幅30.0 mm、後述する所定長さ

*形リチウムイオン電池において、前記電極捲回群の平均直径をA mm、前記電池容器の内径をB mm、前記電極捲回群の長手方向長さをH mm、前記電極捲回群の捲回数をWとしたときに、下記式(1)で計算される計算値Kが0.89以上であることを特徴とする。

【0008】

【数2】

及び正極活物質合剤塗布部所定厚さの帯状の正極板を得た。正極活物質合剤層の空隙率はいずれも35 \pm 2%とした。正極板のスラリ未塗布部に切り欠きを入れ、切り欠き残部をリード片とした。また、隣り合うリード片を2.0 mm間隔とし、リード片の幅は1.0 mmとした。

【0013】【負極板の作製】充放電によりリチウムを収容・放出可能な黒鉛質炭素である大阪ガスケミカル株式会社(以下、大阪ガスケミカルという。)製のMCMB粉末や、非晶質炭素である呉羽化学工業株式会社(以下、呉羽化学という。)製カーボトロンP粉末9.2重量部に結着剤として8重量部のポリフッ化ビニリデンを添加し、これに分散溶媒のN-メチル-2-ピロリドンを添加、混練したスラリーを、厚さ10 μm の圧延銅箔(負極集電体)の両面に塗布した。このとき、負極板長手方向の一方の側縁に幅5.0 mmの未塗布部を残した。その後乾燥、プレス、裁断して幅30.5 mm、後述する所定長さ及び負極活物質塗布部所定厚さの帯状の負極板を得た。負極活物質層の空隙率はいずれも35 \pm 2%とした。負極板のスラリ未塗布部に正極板と同様に切り欠きを入れ、切り欠き残部をリード片とした。また、隣り合うリード片を2.0 mm間隔とし、リード片の幅を1.0 mmとした。

【0014】【電池の作製】上記作製した帯状の正極板と負極板とを、これら両極板が直接接しないように厚さ40 μm 、幅31.0 mmのポリエチレン製セパレータを介し、負極板/セパレータ/正極板/セパレータの積層電極を1ユニットとして、直径14 mm、内径8 mmのポリプロピレン製中空管で捲回中心となる軸芯11の回りに、40回以上捲回した。このとき、正極板及び負極板のリード片(図1の符号9参照)が、それぞれ捲回群(電極捲回群)の互いに反対側の両端面に位置するようにした。捲回群径は、正極板、負極板及びセパレータの長さ及び正極板、負極板の厚さを調整し、後述する所定平均直径 \pm 0.1 mmとした。

【0015】図1に示すように、正極板から導出されているリード片9を変形させ、その全てを、軸芯11のほぼ延長線上にある極柱(正極外部端子1)周囲から一体に張り出している鍍部7周面付近に集合、接触させた後、リード片9と鍍部7周面とを超音波溶接してリード片9を鍍部7周面に接続し固定した。また、負極外部端子1'と負極板から導出されているリード片9との接続

操作も、正極外部端子1と正極板から導出されているリード片9との接続操作と同様に行った。

【0016】その後、正極外部端子1及び負極外部端子1'の露部7周面全面に絶縁被覆8を施した。この絶縁被覆8は、捲回群6外周面全面にも及ぼした。絶縁被覆8には、基材がポリプロピレンで、その片面にヘキサメタアクリレートからなる粘着剤を塗布した粘着テープを用いた。この粘着テープを露部7周面から捲回群6外周面に亘って少なくとも1周以上巻いて絶縁被覆8とした。そして、捲回群6を外径67mm、内(直)径66mmのステンレス製電池容器5内に挿入した。

【0017】次に、アルミナ製で円盤状電池蓋4(蓋板)裏面と当接する部分の厚さ2mm、内径16mm、外径25mmの第2のセラミックワッシャ3'を、図1に示すように、先端が正極外部端子1を構成する極柱、先端が負極外部端子1'を構成する極柱にそれぞれ嵌め込んだ。また、アルミナ製で厚さ2mm、内径16mm、外径28mmの平板状の第1のセラミックワッシャ3を電池蓋4に載置し、正極外部端子1、負極外部端子1'をそれぞれ第1のセラミックワッシャ3に通した。その後、電池蓋4周面を電池容器5開口部に嵌合し、双方の接触部全域をレーザー溶接した。このとき、正極外部端子1、負極外部端子1'は、電池蓋4の中心に形成された穴を貫通して電池蓋4外部に突出している。そして、図1に示すように、第1のセラミックワッシャ3、金属製ナット2底面よりも平滑な金属ワッシャ14を、この順に正極外部端子1、負極外部端子1'にそれぞれ嵌め込んだ。なお、電池蓋4には電池の内圧上昇に応じて開裂する開裂弁10が設けられている。開裂弁10の開裂圧は、 $1.3 \times 10^6 \sim 1.8 \times 10^6 \text{ Pa}$ ($130 \sim 180 \text{ N/cm}^2$)とした。

【0018】次いで、ナット2を正極外部端子1、負極外部端子1'にそれぞれ螺着し、第2のセラミックワッシャ3'、第1のセラミックワッシャ3、金属ワッシャ14を介して電池蓋4を露部7とナット2の間で締め付

$$K = (B - A) \times 10000 / (W \times H) \quad \dots \text{式(1)}$$

【0023】(実施例) 次に、本実施形態に従って作製した円筒形リチウムイオン電池21の実施例について、実施例の効果を確認するために作製した比較例の円筒形リチウムイオン電池と併せて説明する。まず、正極板及び負極板を次のように作製した。

【0024】<正極板>

[正極板C-1] 正極活物質に日本化学工業株式会社(以下、日本化学という。)製セルシードC-10を用いたコバルト酸リチウムとし、コバルト酸リチウムと鱗片状黒鉛とPVdFとの配合比を重量%で60:29:11とし、正極集電体を含んだ電極厚さ248μm、長さ636cmの正極板を作製した(以下、この正極板を正極板C-1という。)。このときの正極活物質合剤層のかさ密度は 2.1 g/cm^3 とした。

* けにより固定した。このときの締め付けトルク値は7N・mとした。なお、締め付け作業が終了するまで金属ワッシャ14は回転しなかった。この状態で、電池蓋4裏面と露部7の間に介在させたゴム(EPM)製リング16の圧縮により電池容器5内部の発電要素は外気から遮断される。

【0019】その後、電池蓋4に設けた注液口15から電解液を所定量電池容器5内に注入し、その後注液口15を封止することにより円筒形リチウムイオン電池21を完成させた。

【0020】電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1:1:1の混合溶液中へ6フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1モル/リットル溶解したものを用いた。なお、円筒形リチウムイオン電池21には、電池容器5の内圧の上昇に応じて電流を遮断する電流遮断機構は設けられていない。

【0021】図1及び図2に示すように、本実施形態の円筒形リチウムイオン電池21は、捲回群6の平均直径をA(以下、直径Aという。)(単位:mm)、電池容器5の内直径をB(以下、内直径Bという。上述したように、66mm)(単位:mm)、捲回群6から導出されているリード片9を除いた捲回群6の長手方向長さH(以下、長さHという。上述したように、セパレータの幅寸法と同じ310mm)(単位:mm)、並びに、上述した、負極板/セパレータ/正極板/セパレータの積層電極の1ユニットの層が軸芯11に捲回されている捲回数W(以下、捲回数Wという。)(単位:枚)としたときに、下式(1)で計算される計算値K(以下、計算値Kという。)(単位:枚)が0.89以上とされている。なお、捲回数Wは、正極板、負極板、セパレータの長さ、正極板、負極板の厚さにより必ずしも整数値をとらない。

【0022】

【数3】

$$K = (B - A) \times 10000 / (W \times H) \quad \dots \text{式(1)}$$

[正極板C-2] 正極活物質に日本化学製セルシードC-10を用いたコバルト酸リチウムとし、コバルト酸リチウムと鱗片状黒鉛とPVdFとの配合比を重量%で65:24:11とし、正極集電体を含んだ電極厚さ276μm、長さ567cmの正極板を作製した(以下、この正極板を正極板C-2という。)。このときの正極活物質合剤層のかさ密度は 2.15 g/cm^3 とした。

[正極板M-1] 正極活物質に三井金属株式会社(以下、三井金属という。)製のマンガン酸リチウムを用い、マンガン酸リチウムと鱗片状黒鉛とPVdFとの配合比を重量%で78:12:10とし、正極集電体を含んだ電極厚さ258μm、長さ620cmの正極板を作製した(以下、この正極板を正極板M-1という。)。このときの正極活物質合剤層のかさ密度は 2.35 g/cm^3 とした。

cm³とした。

【0025】[正極板M-2-1] 正極活物質に三井金属製のマンガン酸リチウムを用い、マンガン酸リチウムと鱗片状黒鉛とPVdFとの配合比を重量%で85:10:5とし、正極集電体を含んだ電極厚さ247μm、長さ618cmの正極板を作製した(以下、この正極板を正極板M-2-1という。)。このときの正極活物質合剤層のかさ密度は2.55g/cm³とした。

【正極板M-2-2】正極活物質に三井金属製のマンガン酸リチウムを用い、マンガン酸リチウムと鱗片状黒鉛とPVdFとの配合比を重量%で85:10:5とし、正極集電体を含んだ電極厚さ247μm、長さ650cmの正極板を作製した(以下、この正極板を正極板M-2-2という。)。このときの正極活物質合剤層のかさ密度は2.55g/cm³とした。

【正極板M-2-3】正極活物質に三井金属製のマンガン酸リチウムを用い、マンガン酸リチウムと鱗片状黒鉛とPVdFとの配合比を重量%で85:10:5とし、正極集電体を含んだ電極厚さ247μm、長さ661cmの正極板を作製した(以下、この正極板を正極板M-2-3という。)。このときの正極活物質合剤層のかさ密度は2.55g/cm³とした。

【0026】[正極板M-3] 正極活物質に三井金属製のマンガン酸リチウムを用い、マンガン酸リチウムと鱗片状黒鉛とPVdFとの配合比を重量%で80:12:8とし、正極集電体を含んだ電極厚さ266μm、長さ640cmの正極板を作製した(以下、この正極板を正極板M-3という。)。このときの正極活物質合剤層のかさ密度は2.41g/cm³とした。

【正極板M-4】正極活物質に三井金属製のマンガン酸リチウムを用い、マンガン酸リチウムと鱗片状黒鉛とPVdFとの配合比を重量%で80:12:8とし、正極集電体を含んだ電極厚さ286μm、長さ592cmの正極板を作製した(以下、この正極板を正極板M-4という。)。このときの正極活物質合剤層のかさ密度は2.41g/cm³とした。

【正極板M-A】正極活物質に三井金属製のマンガン酸リチウムを用い、マンガン酸リチウムと鱗片状黒鉛とPVdFとの配合比を重量%で85:10:5とし、正極集電体を含んだ電極厚さ111μm、幅82mm、長さ374cmの正極板を作製した(以下、この正極板を正極板M-Aという。)。このときの正極活物質合剤層のかさ密度は2.65g/cm³とした。

【0027】<負極板>

【負極板B-1】黒鉛質炭素として、大阪ガスケミカル製のMCMBを用い、負極集電体を含んだ電極厚さ121μm、長さ654cmの負極板を作製した(以下、この負極板を負極板B-1という。)。このときの負極活物質合剤層のかさ密度は1.35g/cm³とした。

【負極板B-2】黒鉛質炭素として、大阪ガスケミカル

製のMCMBを用い、負極集電体を含んだ電極厚さ124μm、長さ638cmの負極板を作製した(以下、この負極板を負極板B-2という。)。このときの負極活物質合剤層のかさ密度は1.35g/cm³とした。

【負極板P-1】非晶質炭素として、呉羽化学製カーボトロンPを用い、負極集電体を含んだ電極厚さ147μm、長さ585cmの負極板を作製した(以下、この負極板を負極板P-1という。)。このときの負極活物質合剤層のかさ密度は0.98g/cm³とした。

【0028】[負極板P-2-1] 非晶質炭素として、呉羽化学製カーボトロンPを用い、負極集電体を含んだ電極厚さ136μm、長さ636cmの負極板を作製した(以下、この負極板を負極板P-2-1という。)。このときの負極活物質合剤層のかさ密度は0.98g/cm³とした。

【負極板P-2-2】非晶質炭素として、呉羽化学製カーボトロンPを用い、負極集電体を含んだ電極厚さ136μm、長さ668cmの負極板を作製した(以下、この負極板を負極板P-2-2という。)。このときの負極活物質合剤層のかさ密度は0.98g/cm³とした。

【負極板P-2-3】非晶質炭素として、呉羽化学製カーボトロンPを用い、負極集電体を含んだ電極厚さ136μm、長さ679cmの負極板を作製した(以下、この負極板を負極板P-2-3という。)。このときの負極活物質合剤層のかさ密度は0.98g/cm³とした。

【0029】[負極板P-3] 非晶質炭素として、呉羽化学製カーボトロンPを用い、負極集電体を含んだ電極厚さ132μm、長さ658cmの負極板を作製した(以下、この負極板を負極板P-3という。)。このときの負極活物質合剤層のかさ密度は0.98g/cm³とした。

【負極板P-4】非晶質炭素として、呉羽化学製カーボトロンPを用い、負極集電体を含んだ電極厚さ142μm、長さ610cmの負極板を作製した(以下、この負極板を負極板P-4という。)。このときの負極活物質合剤層のかさ密度は0.98g/cm³とした。

【負極板P-A】非晶質炭素として、呉羽化学製カーボトロンPを用い、負極集電体を含んだ電極厚さ79μm、長さ386cmの負極板を作製した(以下、この負極板を負極板P-Aという。)。このときの負極活物質合剤層のかさ密度は0.98g/cm³とした。

【0030】<構成>

〈実施例1〉表1に示すように、正極板C-1と負極板B-1とを組み合わせ、上述したようにセパレータを介して軸芯11の回りに54.6回摺回して(摺回数W=54.6)、直径A=63mmの摺回群6を作製して電池21を完成させた。この電池の計算値Kは1.77である。

[0031]

* * [表1]

	電板		直径 A mm	内径 B mm	捲回数 W	長さ H mm	K
	正極	負極					
実施例1	C-1	B-1	63	66	54.8	310	1.77
実施例2	C-2	P-1	63	66	48.7	310	1.90
実施例3	M-1	B-2	63	66	53.1	310	1.82
実施例4-1	M-2-1	P-2-1	63	60	52.9	310	1.83
実施例4-2	M-2-2	P-2-2	64.5	60	54.5	310	0.89
比較例4-3	M-2-3	P-2-3	65	60	55.1	310	0.89
実施例5	M-4	P-4	64.5	66	49.7	310	0.97
実施例A-1	M-A	P-A	38.3	39	54.1	99	1.64
比較例Z	M-3	P-3	66	66	53.3	310	0.61

【0032】（実施例2）表1に示すように、正極板C-2と負極板P-1とを組み合わせ、セパレータを介して軸芯11の回りに48.7回捲回して（捲回数W=48.7）、直径A=63mmの捲回群6を作製して電池21を完成させた。この電池の計算値Kは1.99である。

（実施例3）表1に示すように、正極板M-1と負極板B-2とを組み合わせ、セパレータを介して軸芯11の回りに53.1回捲回して（捲回数W=53.1）、直径A=63mmの捲回群6を作製して電池21を完成させた。この電池の計算値Kは1.82である。

【0033】（実施例4-1）表1に示すように、正極板M-2-1と負極板P-2-1とを組み合わせ、セパレータを介して軸芯11の回りに52.9回捲回して（捲回数W=52.9）、直径A=63mmの捲回群6を作製して電池21を完成させた。この電池の計算値Kは1.83である。

（実施例4-2）表1に示すように、正極板M-2-2と負極板P-2-2とを組み合わせ、セパレータを介して軸芯11の回りに54.5回捲回して（捲回数W=54.5）、直径A=64.5mmの捲回群6を作製して電池21を完成させた。この電池の計算値Kは0.89である。

（比較例4-3）表1に示すように、正極板M-2-3と負極板P-2-3とを組み合わせ、セパレータを介して軸芯11の回りに55.1回捲回して（捲回数W=55.1）、直径A=65mmの捲回群6を作製して電池21を完成させた。この電池の計算値Kは0.59である。

【0034】（実施例5）表1に示すように、正極板M-4と負極板P-4とを組み合わせ、セパレータを介して軸芯11の回りに49.7回捲回して（捲回数W=49.7）、直径A=64.5mmの捲回群6を作製して電池21を完成させた。この電池の計算値Kは0.97である。

10 （実施例A-1）表1に示すように、正極板M-Aと負極板P-Aと上述したセパレータを幅90mmとしたセパレータとを、上記実施形態に従って軸芯の回りに54.1回捲回して（捲回数W=54.1）、直径A=38.2mmの捲回群6を作製して電池21を完成させた。この電池に用いた電池容器の内径Bは39mmであり、計算値Kは0.60である。

（比較例2）表1に示すように、正極板M-3と負極板P-3とを組み合わせ、セパレータを介して軸芯11の回りに53.3回捲回して（捲回数W=53.3）、直径A=65mmの捲回群6を作製して電池21を完成させた。この電池の計算値Kは0.61である。

【0035】＜試験・評価＞

【試験】次に、以上のように作製した実施例及び比較例の各電池について、25±3℃にて、4.2V定電圧、電流制限（上限）30A、4時間の充電の後、30A定電流、終止電圧2.5Vの条件で放電し、放電容量を計測した。

【0036】その後、電池が異常事態に陥った場合を想定し、30A定電流で、外観から何がしかの現象が確認されるまで連続充電をする、いわゆる過充電試験を行った。過充電時の電池は、電圧の異常上昇による電解液の分解、ガス化で電池内部圧力が上昇し、開裂弁10が開裂、ガス噴出する現象がみられる。ガスの噴出の仕方がスムーズでない場合には、電池容器5の変形が見られたり、電池の内容物を伴ってガスが噴出するので、現象後の電池重量は軽くなる。従って、現象前後の電池外観と電池重量の変化（現象前に対する現象後の電池重量の割合（残存率））とから、電池の挙動の優劣を判断することができるとする。

40 【0037】【試験結果】放電容量の計測結果と過充電試験の試験結果とを表2に示す。

【0038】

【表2】

	放電容量 Ah	過充電試験結果	
		変形	残存率%
実施例1	75	なし	63
実施例2	75	なし	68
実施例3	75	なし	70
実施例4-1	75	なし	75
実施例4-2	70	なし	73
比較例4-3	80	電池容器膨らみ	50
実施例5	75	なし	73
実施例A-1	4	なし	75
比較例Z	75	電池容器膨らみ	52

【0039】[評価]表2に示すように、比較例4-3及び比較例Zの電池では、いずれも計算値Kが0.89を下回っているため、過充電時のガスの噴出は内容物を伴った激しいものとなり電池容器5が膨らむ変形が生じ、過充電試験後の電池重量残存率がそれぞれ50%、53%と最も小さく、電池容器5に大きな内圧が掛かっていたことがうかがえる。一方、すべての実施例の電池では、過充電時のガス噴出の程度はかなり穏やかで、過充電試験後の電池容器5の変形はなく、また、電池重量残存率は比較的大きかったことから、実施例の電池は安全性に優れた電池ということが出来る。

【0040】実施例3、実施例4-1、実施例4-2、実施例A-1、実施例5の電池では、正極活物質にリチウム・マンガン複酸化物であるマンガン酸リチウムを用いているので、過充電現象後の電池重量残存率が70%以上と大きく、より安全性に優れた電池ということが出来る。また、実施例2、実施例4-1、実施例4-2、実施例A-1、実施例5の電池では、負極活物質に非晶質炭素を用いているので、過充電現象後の電池重量残存率が68%以上と大きく、より安全性に優れた電池であるということが出来る。とりわけ、実施例4-1、実施例4-2、実施例A-1、実施例5の電池では、正極活物質にリチウム・マンガン複酸化物であるマンガン酸リチウムを、負極活物質に非晶質炭素を用いているので、過充電現象後の電池重量残存率が73%以上と更に大きく、更に安全性に優れた電池であるということが出来る。

【0041】以上のように本実施形態の円筒形リチウムイオン電池21では、上述した式(1)に従って、捲回数Wの大きさ及び/又は長さHに応じて、捲回群6の直径Aと電池容器5の内直径Bとの間に(内直径B-直径A)の捲回群6が直径方向に膨張可能な空間を形成したので、異常時に捲回群6内部にガスが発生すると、捲回群6はガス圧により直径方向への膨張が許容されガスは捲回群6の両端部からスムーズに排出される。そして、電池容器6の内圧が上述した所定圧となると開裂弁10が開裂し、円筒形リチウムイオン電池21の外部へガスを穏やかに放出することができるので、安全性に優れた円筒形リチウムイオン電池を実現することができる。

【0042】また、本実施形態の円筒形リチウムイオン

電池21では、式(1)により安全性の基準となる臨界値(計算値K)0.89が与えられるので、安全性を図りつつ、近時極めて要請の強い円筒形リチウムイオン電池の小型化を図ることができる。

【0043】なお、本実施形態では、放電容量4Ah以上の円筒形リチウムイオン電池について例示したが、本発明は、実質放電容量3Ah以上の放電容量を有する円筒形リチウムイオン電池であれば、電池の用途や放電容量の大小に拘わらず適用可能であることが確認されている。また、本発明は、上記実施例でも示したように、高容量、高出力の電池にも適用可能であり、かつ、電池が異常な状態にさらされた場合の挙動が極めて穏やかで安全性に優れているので、特に電気自動車の電源に適している。

【0044】また、本実施形態では電池容器5に円盤状電池蓋4をレーザ溶接した場合を例示したが、有底筒状容器(缶)に電池上蓋がカシメによって封口されている構造の円筒形リチウムイオン電池にも本発明の適用は可能である。

【0045】更に、以上の実施形態では、電流遮断機構を備えない円筒形リチウムイオン電池について例示したが、本発明は電流遮断機構を備えた電池に適用するようにしてもよい。このようにすれば、車両衝突事故等の異常時に電気系の電流遮断機構が作動しなくても機械系の開裂弁10等の内圧低減機構が作動するので、車載電池のより高い安全性が確保される。

【0046】また、本実施形態では、絶縁被覆8に、基材がポリプロピレンで、その片面にヘキサメタアクリレートからなる粘着剤を塗布した粘着テープを用いたが、これに限定されるものではなく、例えば、基材がポリイミドやポリエチレン等のポリオレフィンで、その片面又は両面にヘキサメタアクリレートやブチルアクリレート等のアクリル系粘着剤を塗布した粘着テープや、粘着剤を塗布しないポリオレフィンやポリイミドからなるテープ等を好適に使用することができる。

【0047】更に、本実施形態では、リチウムイオン電池用の正極にコバルト酸リチウムやマンガン酸リチウム、負極に黒鉛炭素や非晶質炭素、電解液にエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1:1:1の混合液中へ6フッ化リン酸

リチウムを1モル/リットル溶解したものを用いたが、本発明の電池の製造方法には特に制限はなく、また結着剤、負極活物質、非水電解液も通常用いられているいずれのものも使用可能である。EV用途向け高容量、高出力の電池で、かつ安全性を確実に確保するためには、正極活物質としてリチウム・コバルト複合酸化物やリチウム・ニッケル複合酸化物を用いるよりも、リチウム・マンガン複合酸化物であるマンガン酸リチウムを用いることがより望ましい。

【0048】また、本実施形態ではポリフッ化ビニリデンを結着剤として使用したが、これ以外のリチウムイオン電池用極板活物質結着剤としては、テフロン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ブチルゴム、ニトリルゴム、スチレン/ブタジエンゴム、多環化ゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、各種ラテックス、アクリロニトリル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、フッ化プロピレン、フッ化クロロブレン等の重合体及びこれらの混合体等を用いてもよい。

【0049】更に、本実施形態に示した以外のリチウム二次電池用正極活物質としては、リチウムを挿入・脱離可能な材料であり、予め十分な量のリチウムを挿入したリチウム・マンガン複合酸化物が好ましく、スピネル構造を有したマンガン酸リチウムや、結晶中のマンガンやリチウムの一部をそれら以外の元素で置換又はドーブした材料を使用してもよい。また、リチウムとマンガンとの原子比が化学量論比からずれた活物質を使用しても以上の実施形態と同様の効果を得ることができる。

【0050】また更に、本実施形態に示した以外のリチウムイオン電池用負極活物質を使用しても本発明の適用は制限されない。例えば、天然黒鉛や、人造の各種黒鉛材、コークスなどの炭素質材料等を使用してもよく、その粒子形状においても、鱗片状、球状、繊維状、塊状等、特に制限されるものではない。

【0051】更にまた、電解液としては、一般的なりチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解した電解液を使用してもよく、リチウム塩や有機溶媒にも特に制限されるものではない。例えば、電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 Li

$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等やこれらの混合物を用いることができる。

【0052】そして、本実施形態以外の非水電解液有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ビニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等又はこれら2種類以上の混合溶媒を用いることができ、更に、混合配合比についても限定されるものではない。

【0053】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、式(1)で与えられる計算値Kを0.89以上とすることにより電極捲回群の外周と電池容器の内周との間には電極捲回群の膨張を許容する間隔(B-A)が適正に形成されるので、異常時に電極捲回群内部で発生したガスは電極捲回群を膨張させ電極捲回群外部にスムーズに排出されて内圧低減機構から電池外部に放出されるので、円筒形リチウムイオン電池の安全性を確保することができる、という効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

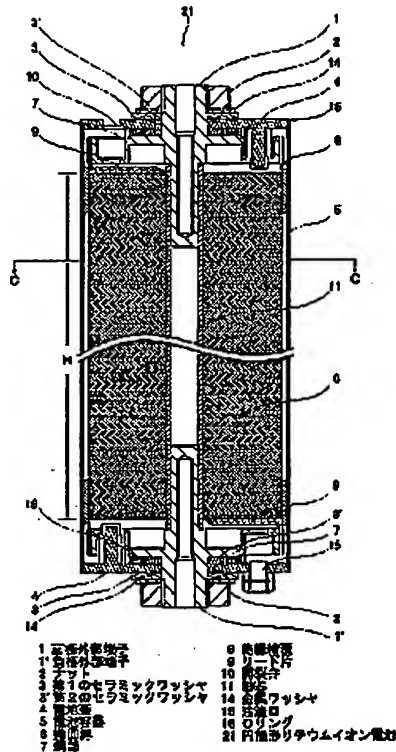
【図1】本発明が適用可能な実施形態のEV搭載用円筒形リチウムイオン電池の断面図である。

【図2】図1に示したEV搭載用円筒形リチウムイオン電池のC-C線断面を模式的に示した断面概略図である。

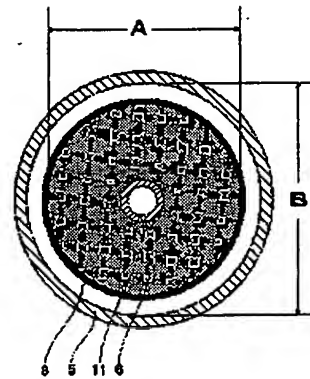
【符号の説明】

- 4 電池蓋(蓋板)
- 5 電池容器
- 6 捲回群(電極捲回群)
- 10 開裂弁(内圧低減機構)
- 21 円筒形リチウムイオン電池
- A 捲回群の平均直径
- B 電池容器の内直径
- H 捲回群の長手方向長さ

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成12年3月8日(2000. 3. 8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】(実施例5)表1に示すように、正極板M-4と負極板P-4とを組み合わせ、セパレータを介して軸芯11の回りに49.7回巻回して(巻回数 $W=49.7$)、直径 $A=64.5$ mmの巻回群6を作製して電池21を完成させた。この電池の計算値Kは0.97である。

(実施例A-1)表1に示すように、正極板M-Aと負極板P-Aと上述したセパレータを幅90mmとしたセパレータとを、上記実施形態に従って軸芯の回りに54.1回巻回して(巻回数 $W=54.1$)、直径 $A=38.2$ mmの巻回群を作製して電池を完成させた。この電池に用いた電池容器の内直径Bは39mmであり、計算値Kは1.64である。

(比較例2)表1に示すように、正極板M-3と負極板P-3とを組み合わせ、セパレータを介して軸芯11の回りに53.3回巻回して(巻回数 $W=53.3$)、直径 $A=65$ mmの巻回群6を作製して電池21を完成させた。この電池の計算値Kは0.61である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】[評価]表2に示すように、比較例4-3及び比較例2の電池では、いずれも計算値Kが0.89を下回っているため、過充電時のガスの噴出は内容物を伴った激しいものとなり電池容器5が膨らむ変形が生じ、過充電試験後の電池重量残存率がそれぞれ50%・52%と最も小さく、電池容器5に大きな内圧が掛かっていたことがうかがえる。一方、すべての実施例の電池では、過充電時のガス噴出の程度はかなり穏やかで、過充電試験後の電池容器5の変形はなく、また、電池重量残

存率は比較的大きかったことから、実施例の電池は安全性に優れた電池といえることができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】以上のように本実施形態の円筒形リチウムイオン電池21では、上述した式(1)に従って、捲回数Wの大きさ及び/又は長さHに応じて、捲回群6の直*

*径Aと電池容器5の内直径Bとの間に(内直径B-直径A)の捲回群6が直径方向に膨張可能な空間を形成したので、異常時に捲回群6内部にガスが発生すると、捲回群6はガス圧により直径方向への膨張が許容されガスは捲回群6の両端部からスムーズに排出される。そして、電池容器5の内圧が上述した所定圧となると開裂弁10が開裂し、円筒形リチウムイオン電池21の外部へガスを穏やかに放出することができるので、安全性に優れた円筒形リチウムイオン電池を実現することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 弘中 健介

東京都中央区日本橋本町二丁目8番7号
新神戸電機株式会社内

Fターム(参考) 5H011 AA13 CC06 KK00 KK01 KK04
5H012 AA01 BB02 DD01 DD05 EE04
FF01 GG01
5H017 AA03 BB08 CC01 EE01 HH00
HH03 HH10
5H028 AA01 AA05 BB01 BB03 BB07
BB11 CC08 CC12 HH00 HH05
HH10
5H029 AJ12 AK03 AL06 AL07 AM03
AM05 AM07 BJ02 BJ14 BJ27
CJ01 CJ07 CJ16 CJ22 DJ02
DJ03 DJ04 DJ07 DJ18 HJ00
HJ04 HJ15 HJ19

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.